

SÉRIE A, n° 326.

N° D'ORDRE

985

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Richard FOSSE

Ancien interne des Asiles de la Seine

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU β BINAPHTOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 mars 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX, { *Examineurs.*
PELLAT, }

PARIS,

IMPRIMERIE JOUVE ET BOYER

15, rue Racine, 15,

1899

SÉRIE A, n° 326.

N° D'ORDRE

985

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Richard FOSSE

Ancien interne des Asiles de la Seine

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU β BINAPHTOL.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 mars 1899, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX, {
PELLAT, { *Examineurs.*



PARIS,

IMPRIMERIE JOUVE ET BOYER

15, rue Racine, 15,

1899

UNIVERSITÉ DE PARIS



FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

MM.

Doyen..... DARBOUX, *professeur*.. Géométrie supérieure.

Professeur honoraire.. HERMITE.

	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFÉUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
<i>Professeurs</i>	POINCARÉ	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie physique.
	KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.

<i>Professeurs adjoints</i> ..	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.

Secrétaire..... FOUSSEREAU

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CH. FRIEDEL

Membre de l'Institut.

*Hommage de profonde reconnaissance et de respectueux
attachement.*

PREMIÈRE THÈSE



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU β BINAPHTOL

INTRODUCTION

M'étant aperçu que le naphthol B réduit certains sels de cuivre, j'ai étudié le produit de la réaction, je l'ai trouvé identique avec le Binaphtol β .

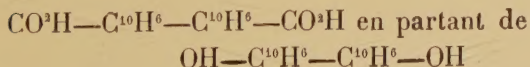
Comme le binaphtol ainsi formé s'obtient facilement en très grande quantité et très pur, j'ai montré que l'on a dans l'emploi des sels de cuivre un nouveau procédé de préparation très avantageux de ce corps ; puis j'en ai poursuivi l'étude :

Je divise ce travail en quatre parties.

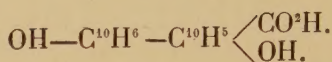
Première partie : Préparation du binaphtol.

Deuxième partie : Etude de quelques nouveaux dérivés.

Troisième partie : Essai de préparation de l'acide bibasique :



et d'acide binaphtoloïque :



Quatrième partie : Sur la formule de constitution du Binaphtol.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie organique de M. le professeur Friedel.

Que ce Maître éminent me permette de lui adresser ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués et les nombreuses marques de sa bonté.

Je remercie mes excellents Maîtres, M. le Dr Thabuis, pharmacien en chef des Asiles de la Seine et M. le Dr Bouchereau, médecin en chef, de leur bienveillance et de m'avoir accordé le temps nécessaire pour accomplir ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

Le binaphtol B a été d'abord préparé par Dianine (1) en oxydant une solution aqueuse de naphtol B par le chlorure ferrique. Il se forme des flocons foncés qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Onufrowicz (2) l'a obtenu en chauffant le sulfure de Naphtylénol ($C^{10}H^7$)²S avec la poudre de cuivre.

Walder (3) le prépare en oxydant par le chlorure ferrique anhydre une solution étherée étendue de naphtol.

On chauffe le mélange pendant plusieurs jours, on distille l'éther, on additionne le résidu d'eau et de carbonate de calcium, puis on traite par la soude le mélange ; enfin on décompose la solution sodique filtrée par un acide ; le produit, lavé à l'eau bouillante, est enfin cristallisé dans l'alcool.

Le rendement est de 60 0/0 de la théorie.

Ce procédé est très long et très pénible.

Julius (4) le prépare en versant une solution oxydante de chlorure ferrique dans une solution bouillante alcaline de naphtol B. Il accuse un rendement de 85-90 0/0.

1. *Journal de la Société chimique Russ*, 6, 183.

2. *Berichte*, 23, 3368.

3. *Berichte*, 15, 2166.

4. *Chemische Industrie*, 1887, p. 97.

ACTION DES SELS DE CUIVRE.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acétate de cuivre à du naphthol B dissous dans l'eau bouillante, on voit la couleur verte du cuivre disparaître et le liquide blanchir ; si l'on continue à ajouter de la solution cuivrique, on voit se déposer de l'oxydure cuivreux et des flocons un peu jaunâtres. On sépare le produit insoluble du liquide, on le dissout dans la soude pour le séparer de l'oxyde, on filtre et on décompose la solution alcaline par de l'acide chlorhydrique.

Le produit lavé à l'eau chaude est cristallisé dans l'alcool.

On obtient de beaux cristaux incolores qui fondent à 218°.

Avec l'acide azotique on obtient une coloration verte. Ce corps ainsi préparé est le β binaphthol identique à celui de Dianine.

L'analyse donne en effet

$$\text{Matière} = 0,241$$

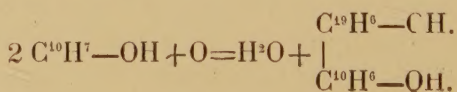
$$\text{Co}^2 = 0,74$$

$$\text{H}^2\text{O} = 0,101$$

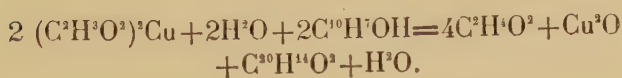
D'où en centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^2$
C	83,74	83,91
H	4,65	4,89

La réaction qui lui a donné naissance est :



Et en mettant l'acétate de cuivre en équation :



Lorsque la liqueur oxydante arrive à contenir une certaine proportion d'acide acétique libre, l'oxydation s'arrête et il ne se forme plus de binaphtol. Mais en saturant l'acide au fur et à mesure de sa production par du carbonate de soude on favorise l'oxydation, le Binaphtol continue à se former. C'est ainsi que j'ai pu arriver à des rendements presque théoriques.

J'ai essayé l'action des différents sels de cuivre sur le naphthol B.

Le formiate de cuivre oxyde comme l'acétate.

Le chlorure de cuivre également.

L'azotate de cuivre ammoniacal oxyde énergiquement.

Le tartrate cupro-potassique qui est si facilement réduit dans certains cas, reste ici inaltéré, même après une longue ébullition.

Le sulfate de cuivre donne aussi un résultat négatif.

Tous ces sels se conduisent de même vis-à-vis du naphthol α , seulement pour ce qui concerne leur réduction ; l'oxydation ne conduit pas, du moins dans les mêmes conditions, à la production de binaphtol α facilement isolable.

On obtient avec l'acétate de cuivre et le naphthol α , une réduction rapide et une coloration violet intense ; mais il m'a été impossible de séparer du produit de l'oxydation un corps cristallisé répondant à la composition d'un binaphtol. J'ai perdu beaucoup de temps à varier les conditions de l'oxydation et à essayer les différents dissolvants sur la masse amorphe, violet foncé, qui résulte de l'oxydation.

J'ai opéré au bain marie vers 80°; en solution alcoolique étendue; à froid, en versant dans une solution alcaline de naphтол α une solution d'acétate de cuivre; dans tous les cas le précipité violet traité par les différents dissolvants m'a donné par évaporation de ces derniers une masse résineuse noire.

Il est probable qu'il se forme du binaphтол α , mais comme son degré d'oxydabilité est très grand, il se convertit rapidement en matières résineuses contenant peut-être encore un peu de binaphтол.

Les sels de cuivre oxydent aussi les amines aromatiques, c'est ainsi qu'avec le chlorhydrate de naphтылаmine j'ai obtenu un nouveau produit foncé, ces corps sont de constitution complexe, ils seront l'objet d'une étude future.

PRÉPARATION DU BINAPHTOL.

Pour obtenir une certaine quantité de binaphтол on est obligé, à cause de la faible solubilité du naphтол, d'opérer avec un grand volume d'eau bouillante. J'ai pu me servir d'une grande chaudière en cuivre chauffée à la vapeur.

Dans 50 litres d'eau au voisinage de l'ébullition j'ai introduit 576 grammes de naphтол B pur (4 molécules), après dissolution, j'ai ajouté, par petites fractions et en agitant, 724 grammes d'acétate de cuivre pur (4 molécules) dissous dans de l'eau chaude; lorsqu'il ne s'est plus formé de flocons volumineux de binaphтол, on a ajouté du carbonate de soude, comme il a été dit plus haut, pour favoriser l'oxydation.

En une demi-heure d'ébullition l'opération est termi-

née ; on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'oxyde cuivreux qui recouvrait le binaphtol disparaît.

On filtre, le liquide filtré, neutralisé par du carbonate de soude et chauffé, fournit encore une nouvelle quantité de produit, on acidule et on repasse le produit sur le filtre. On lave à l'eau à 50° (et non à 100°), on évite ainsi de dissoudre du binaphtol qui est un peu soluble dans l'eau bouillante.

En opérant ainsi j'ai obtenu 530 gr. de binaphtol, ce qui donne un rendement de 92 0/0 du chiffre théorique.

Le produit ainsi obtenu est très pur. Pour l'avoir tout à fait blanc, il suffit de dissoudre dans un alcali et puis de précipiter par un acide.

Pour éviter l'emploi d'un si grand volume d'eau, j'ai dissous le naphtol B dans de la soude et puis j'ai ajouté à l'ébullition la solution cuivrique en agitant fortement, comme dans la méthode indiquée par Julius, avec les sels de fer. J'ai obtenu ainsi du binaphtol qui a été séparé du naphtol en traitant par l'eau chaude la solution alcaline décomposée par un acide. Mais le rendement est moins avantageux et le produit moins pur.

ACTION DES OXYDANTS

ACTION DU PERMANGANATE DE POTASSE

En solution neutre. A une solution aqueuse bouillante de naphtol β , j'ai ajouté du permanganate de potasse dissous en quantité théorique ; il s'est précipité de l'oxyde de manganèse ; on a ajouté de la soude ; la solution alcaline filtrée et décomposée par un acide a donné un mélange de naphtol et d'une matière résineuse.

En effet le précipité épuisé par l'eau bouillante a laissé comme résidu une matière résineuse, la dissolution aqueuse refroidie a laissé déposer des lamelles de naphtol, parmi lesquelles je n'ai pu distinguer au microscope aucune aiguille de binaphtol.

Le binaphtol se dissout un peu dans l'eau bouillante ainsi que je l'ai remarqué. Par refroidissement il se dépose des flocons volumineux qui, vus au microscope, sont formés de longues aiguilles très fines enchevêtrées.

En solution alcaline. — Je n'ai obtenu comme dans le cas précédent qu'une résine et du naphtol inaltéré.

En solution acide. — Même résultat.

ACTION DE L'ACIDE CHROMIQUE EN SOLUTION ACÉTIQUE.

A une solution acétique de naphtol β j'ai ajouté goutte à goutte une solution titrée acétique d'acide chromique.

Quand toute la solution chromique a été ajoutée, on a abandonné pendant une demi-heure, puis pour compléter l'oxydation on a chauffé au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur soit devenue verte.

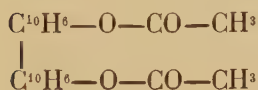
La liqueur a été précipitée par l'eau ; le précipité traité par la soude ; la solution alcaline décomposée par un acide ; le précipité produit a été dissous dans l'eau bouillante et, comme dans les cas précédents, je n'ai pas trouvé trace de binaphtol.

De toutes ces expériences il résulte que, parmi tous les oxydants essayés, les sels de fer et les sels de cuivre surtout donnent seuls une oxydation assez douce pour éviter la formation de résines et conduire au premier terme de l'oxydation.

DEUXIÈME PARTIE

Etude de quelques nouveaux dérivés.

Acétate de binaphtol.



J'ai fait réagir au bain-marie et au réfrigérant ascendant 28 grammes 6 de binaphtol et 16 grammes de chlorure d'acétyle. Lorsqu'il ne s'est plus dégagé de gaz chlorhydrique, la masse a été traitée par l'eau, il s'est formé un liquide épais jaunâtre, qui, chauffé avec de la soude, a donné un produit solide, ce dernier a été pulvérisé, lavé et séché.

Par refroidissement de sa solution alcoolique on obtient des aiguilles blanches fondant à 110°.

Lorsque à sa solution acétique on ajoute une solution acétique de brome on n'obtient pas un bromo-acétate mais un bromo-binaphtol.

La potasse aqueuse le saponifie à la longue.

La potasse alcoolique à l'ébullition le saponifie rapidement.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique lui donne une coloration rose.

L'acide azotique à froid ne le colore pas ; à chaud il y a dissolution avec coloration rouge, par addition

d'eau on précipite une résine et une masse floconneuse jaune orangé.

L'acide azotique ajouté à sa solution acétique donne une belle coloration violet passant ensuite au rouge.

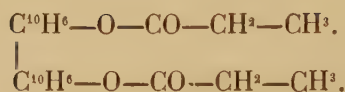
L'analyse donne :

Matière	0,3565
CO ²	1,0121
H ² O	0,161

En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ²⁴ H ¹⁸ O ⁴
C	77,42	77,83
H	5,01	4,86

Propionate :



Il a été obtenu par l'action du chlorure de propionile.

14 gr. 3, de binaphtol ont été chauffés au bain-marie et au réfrigérant ascendant avec 9 gr. 25 de chlorure de propionile. Lorsqu'il ne s'est plus dégagé de gaz chlorhydrique, le produit a été traité par l'eau, la soude, lavé et séché.

Il cristallise de l'alcool en belles aiguilles transparentes légèrement jaune clair.

Il fond à 105°.

Il se dissout dans l'alcool chaud, l'éther froid.

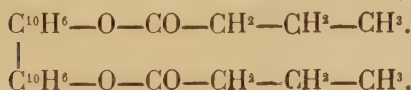
L'analyse a donné.

Matière	0,371
Co ²	1,06
H ² O	0,188

Trouvé en centièmes	Théorie pour C ²⁰ H ¹² O ⁴ .
C 77,92	78,39
H 5,63	5,52

L'acide sulfurique donne une coloration rose à froid, l'acide azotique ne donne rien à froid ; en chauffant légèrement on obtient une coloration jaune clair.

Butyrate.



J'ai fait agir dans un ballon bien sec, relié à un réfrigérant, et au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, un peu plus d'une molécule de binaphtol, 2 mol. de chlorure de butyryle.

Pour 8 gr. de binaphtol (au lieu de 7 gr. 15) 5 gr. 35 de chlorure de butyryle.

On a ensuite traité par l'eau et la soude et on a obtenu ainsi une masse pâteuse résineuse, peu colorée. Lorsqu'on la traite par un dissolvant, elle refuse de cristalliser, soit qu'on évapore au bain-marie, spontanément ou dans le vide. En poussant la concentration plus loin, on obtient la même masse incristallisable.

Abandonnée plusieurs semaines elle n'a pas cristallisé.

Cette masse possède encore l'odeur de l'acide butyrique; j'ai pensé que de l'acide butyrique libre s'était combiné au butyrate pour donner ce produit d'apparence résineuse. En effet, en distillant dans le vide et en chauffant, il est passé de l'acide butyrique ne provenant pas de la décomposition du butyrate mais d'une combinaison avec lui.

Aussi pour arriver à isoler le butyrate, après avoir fait agir le chlorure de butyryle j'ai distillé dans le vide à 100°. Dans ces conditions la masse se solidifie mais contient encore de l'acide butyrique. Pour l'enlever entièrement on l'a chauffée avec de la soude et quand la masse est devenue liquide on l'a fortement agitée, on a ainsi pu obtenir une masse solide cristallisable.

On a fait cristalliser dans l'alcool.

L'analyse donne bien

Matière =	0,291
Co ^s	0,834
H ² O	0,14

En centièmes :

Trouvé

Théorie pour C¹³H¹⁰O⁴.

C 78,16

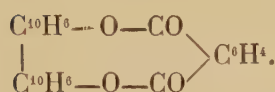
78,87

H 5,34

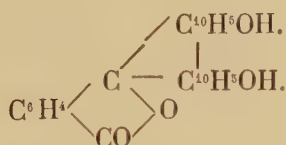
6,10

Il fond à 207.

Examiné au microscope, il est formé de fines aiguilles courtes.

Phtalate.

Dans l'intention d'obtenir la phtaléine du binaphtol.



J'ai chauffé au bain d'huile un mélange intime de molécules égales de Binaphtol et d'anhydride phtalique. La température a été maintenue au voisinage de 200° ; après trois jours de ce traitement, il s'était formé une toute petite quantité de matière insoluble dans les alcalis et le reste du binaphtol était inaltéré.

J'ai chauffé alors avec du chlorure de zinc, espérant par ce déshydratant obtenir le produit de condensation cherché. Dans ces conditions j'ai obtenu un peu d'oxyde de binaphtylène, un peu du produit insoluble dans les alcalis et une très forte proportion de résine.

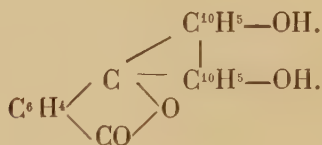
J'ai essayé l'action du chlorure de phtalyle. On voit se dégager le gaz chlorhydrique, dès que les deux substances sont en contact, mais l'action, pour être terminée, exige aussi beaucoup de temps, la masse se boursouffle et le gaz se dégage avec difficulté.

Pour favoriser le départ d'Hcl j'ai produit une légère aspiration avec la trompe, en ayant soin, pour éviter l'action de l'eau sur le chlorure, d'interposer une éprouvette à chlorure de calcium.

On a chauffé 6 heures à 150° au bain d'huile et après ce temps on ne constate plus de dégagement de gaz.

Le produit de la réaction est une masse brune, elle est presque complètement formée d'un produit insoluble dans les alcalis. Une petite partie se dissout. Cette portion soluble est uniquement composée de binaphtol.

Donc, la phtaléine :



ne s'est pas produite.

La partie insoluble de la réaction a été lavée aux alcalis, à l'eau, et séchée, elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, très soluble dans le benzène.

Par cristallisation dans ce dernier solvant on obtient une masse très colorée. Par ébullition de la solution benzénique avec du noir animal, on ne parvient pas à décolorer.

J'ai réussi à obtenir un produit incolore en faisant un mélange de cinq parties d'alcool absolu et une partie de benzène. On dissout à chaud et par refroidissement le produit cristallise blanc.

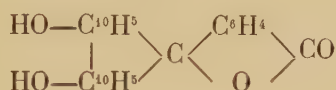
L'analyse a donné :

Matière	0,38
Co ^s	1,12
H ^s O	0,132

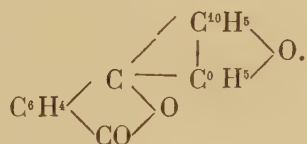
En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $C^{28}H^{16}O^4$.
C	80,38	80,76
H	3,85	3,84

L'insolubilité dans les alcalis fait bien voir que le corps obtenu est un phtalate, non une phtaléine :



ni l'anhydride de cette phtaléine.



qui exige pour le carbone 84, 42 p. 100.

L'acide sulfurique à froid ne donne rien, à chaud la matière se dissout et on obtient une coloration violette.

L'acide azotique ne donne rien.

Il fond vers 215° en se décomposant.

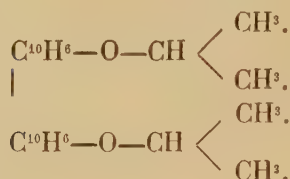
Action de la potasse alcoolique. — Le phtalate chauffé pendant quelques minutes au réfrigérant ascendant avec une solution alcoolique de potasse est complètement saponifié en acide phtalique d'une part, en binaphtol d'autre part.

La solution alcaline, étendue d'eau et acidulée, a

donné un précipité floconneux, qui, avec l'acide azotique, donne une coloration verte, et qui, séché, fond à 217°.

Il n'y a pas de doute : le corps est un phtalate.

Ether isopropylique.



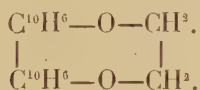
On a traité au bain-marie et au réfrigérant ascendant 9 gr. 5 de binaphtol, 2 gr. 6 de soude caustique en solution alcoolique, par 10 gr. d'iodure d'isopropyle. Après une ébullition de 3 heures, on a étendu d'eau et d'alcali, la masse insoluble, lavée et séchée, a été dissoute dans l'éther chaud. Par évaporation dans le vide on obtient une masse blanche fondant à 150°.

L'analyse a donné :

Matière	0,312
Co ^s	0,962
H ² O	0,185

En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ²⁰ H ²⁰ O ³ .
C	84,09	84,32
H	6,58	7,02

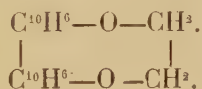
Oxyde de glycol-binaphtol.

On a traité en tube clos, à 150° environ, 28 gr. 6 de binaphtol, 11 gr. 5 de potasse en solution alcoolique par 18 gr. 8 de bromure d'éthylène.

Le produit de la réaction est formé de deux parties : la partie liquide renferme du binaphtol inaltéré, la partie solide est un mélange de bromure de potassium et d'une substance insoluble dans les alcalis.

Ce corps lavé aux alcalis, à l'eau et cristallisé dans l'alcool, fond à 196-197°.

L'analyse conduit bien à la formule :



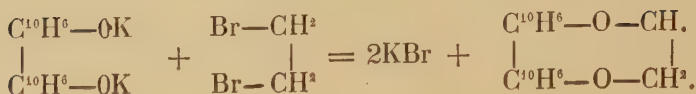
1^{re} analyse : Matière 0,321
 Co² 0,9967
 H²O 0,15

2^e analyse : Matière 0,2845
 Co² 0,8841
 H²O 0,132

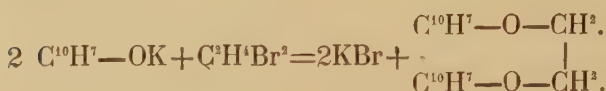
En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour $\text{C}^{22}\text{H}^{10}\text{O}^2$.	
C	84,72	84,84	84,61
H	5,19	5,15	5,12

Ce corps s'est formé d'après la réaction



Elle est analogue à celle du bromure d'éthylène sur le naphthol β .



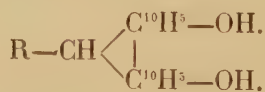
L'oxyde de glycol binaphtol est insoluble dans l'eau, les alcalis.

Il fond à 196-197°.

L'acide sulfurique à froid le colore en rouge sans le saponifier.

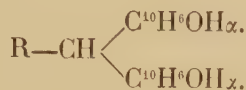
RÉACTION DE BAEYER.

J'ai essayé à plusieurs reprises d'obtenir avec le binaphtol et les aldéhydes en présence de déshydratants les produits de condensation découverts par Baeyer, formés entre 1 molécule d'aldéhyde, 2 molécules de phénol avec élimination de 1 molécule d'eau.

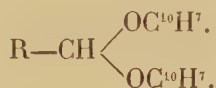


Claisen a étudié la réaction de Baeyer appliquée aux naphthols.

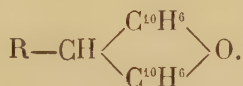
Avec le naphthol α il a obtenu des composés de formule



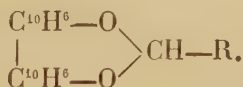
Le naphthol β au contraire se comporte comme un alcool et donne un acétal



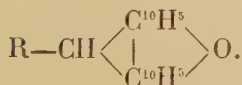
qui se transforme facilement par ébullition avec l'acide acétique en



Avec le binaphthol β et une aldéhyde je devais obtenir des produits de condensation



ou



1. Annalen 237-231.

2. Berichte 19-3316.

J'ai chauffé pendant plusieurs jours 1 molécule de chloral, 1 molécule de binaphtol en solution acétique.

Il n'y a pas eu condensation.

Les mêmes corps ont été chauffés longtemps avec de l'acide sulfurique.

Dans une autre opération j'ai chauffé en présence de chlorure de zinc.

Dans une solution acétique de chloral et de binaphtol j'ai fait passer longtemps un courant de gaz chlorhydrique sec.

J'ai chauffé en tube clos à 200° une solution acétique de binaphtol et de chloral.

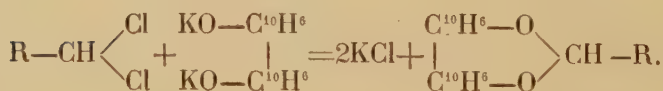
Dans aucun cas il n'y a eu condensation.

J'ai répété toute cette série d'opérations avec l'aldéhyde benzoïque et le binaphtol. Le résultat a été encore négatif.

Enfin j'ai abandonné près de deux mois les corps réagissant en solution acétique et en présence d'un grand volume d'acide sulfurique. J'ai obtenu une petite quantité de matière résineuse, mais pas le produit de condensation cherché.

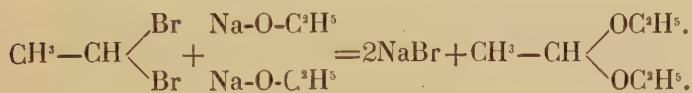
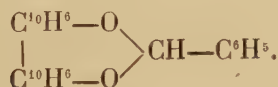
J'ai eu alors l'idée de préparer les acétals de binaphtol d'une façon analogue à la préparation des éthers oxydes de phénols par les iodures alcooliques sur les phénols sodés, mais en remplaçant l'iodure alcoolique par le chlorure aldéhydique.

La réaction serait



Acétals.

Tawildarow (1) a préparé l'acétal ordinaire en faisant réagir l'éthylate de sodium sur le bromure d'éthylidène.

*Action du chlorure de benzylidène.**Benzylidène-binaphtol.*

J'ai fait réagir, en tube clos vers 150°, 1 molécule de chlorure de benzylidène, 1 molécule de binaphtol, 2 molécules de potasse en solution dans l'alcool. J'ai obtenu ainsi un liquide formé de deux couches, l'inférieure contenant l'alcool, la supérieure formée d'aldéhyde benzoïque tenant, partie en dissolution, partie en suspension, une petite quantité de matière. L'aldéhyde a été entraînée par un courant de vapeur d'eau, il est resté une matière blanche qui, lavée aux alcalis et à l'eau, était en très petite quantité. Cette matière insoluble dans les alcalis est le benzylidène-binaphtol.

Pour en obtenir davantage, j'ai opéré alors au bain-

1. *Berichte* VI. 1459.

marie, l'opération a duré longtemps et il s'est formé beaucoup d'aldéhyde benzoïque.

J'ai enfin réussi à obtenir en très grande quantité la combinaison cherchée en remplaçant la potasse par le binaphtolate sodique, obtenu en ajoutant la quantité théorique de sodium au binaphtol en solution dans l'alcool absolu.

Dans 100 cc. d'alcool absolu, j'ai dissous 14 gr. 3 de binaphtol et 2 gr. 3 de sodium. Quand la dissolution a été complète j'ai ajouté 8 gr. de chlorure de benzylidène. J'ai chauffé pendant 4 heures au bain-marie et au réfrigérant-ascendant.

Au bout de ce temps la combinaison était presque totale.

J'ai additionné d'eau le contenu du ballon, j'ai entraîné par un courant de vapeur d'eau un peu d'aldéhyde formée pendant la réaction. La matière lavée à l'eau, à la soude, est légèrement colorée en jaune.

On l'a fait cristalliser dans l'alcool.

Après dessiccation, elle retient encore un peu d'aldéhyde sensible à l'odorat.

L'analyse donne :

Matière	0,485
Co ^s	1,532
H ² O	0,2095

En centièmes :

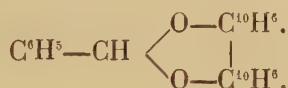
	Trouvé	Calculé pour	
			$\begin{array}{c} \text{C}^{10}\text{H}^6-\text{O} \\ \\ \text{C}^{10}\text{H}^6-\text{O} \end{array} \rangle \text{CH}-\text{C}^6\text{H}^5.$
C	86,12		86,63
H	4,79		4,81

Ce corps fond à 128°.

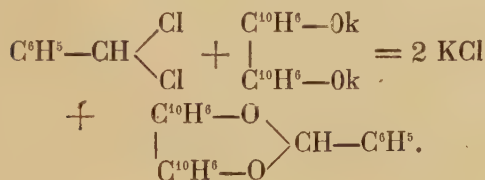
Lorsqu'on chauffe ce corps avec un acide dilué, il se forme de l'aldéhyde benzoïque qui vient surnager et du binaphtol.

La soude concentrée conduit au même résultat.

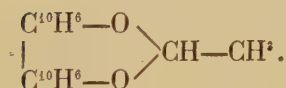
Sa formule est donc bien :



Il s'est formé suivant l'équation :



Ethylidène-binaphtol.



On l'a préparé comme le corps précédent. On a chauffé au bain-marie une solution contenant 14,3 de binaphtol, 2 gr.3 de sodium, 4 gr.95 de chlorure d'éthylidène. Après 4 heures de chauffage, l'opération est terminée, on additionne d'eau, de soude et le précipité est lavé et séché.

On a fait cristalliser dans l'alcool.

La matière fond à 112°.

L'analyse donne :

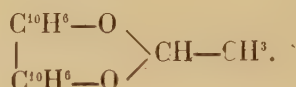
Matière	0,255
Co ²	0,786
H ² O	0,112

En centièmes :

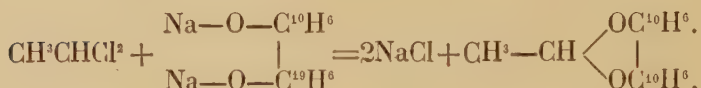
Trouvé		Théorie pour C ²² H ¹⁰ O ² .
C	84,06	84,61
H	4,88	5,12

Les acides dilués le décomposent en aldéhyde et binaphtol.

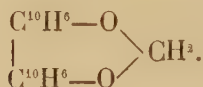
Sa formule est donc bien :



Il s'est formé d'après l'équation :



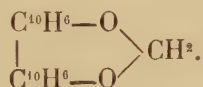
Méthylène binaphtol.



J'avais obtenu ce corps bien avant de préparer les acétals précédents.

Je l'ai obtenu en faisant réagir en tube clos 28 gr. 6 de binaphtol, 11 gr. 2 de potasse, 8 gr. 5 de chlorure de méthylène en solution alcoolique.

On obtient un résidu, mêlé de chlorure de potassium, insoluble dans l'eau et les alcalis. Après l'avoir lavé à l'eau et aux alcalis, on l'a dissous dans un mélange d'alcool et d'éther. Par évaporation dans le vide on a obtenu une substance à cassure vitreuse mal cristallisée mais répondant à la formule.

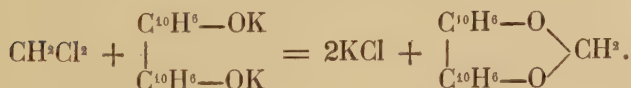


L'analyse donne :

Matière	0,4452
Co ²	1,3705
H ² O	0,198

En centièmes :		Théorie pour
Trouvé		C ²⁴ H ¹⁴ O ² .
C	83,95	84,56
H	4,94	4,69

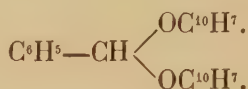
Ce corps s'est formé d'après l'équation :



Il fond à 175°.

L'acide sulfurique à froid donne une légère coloration jaune qui devient rouge.

L'acide azotique à froid ne le colore pas.

ACTION DU CHLORURE DE BENZYLIDÈNE SUR LE NAPHTOL β Benzylidène-naphtol- β -acétal.

J'ai voulu m'assurer si l'action du chlorure de benzylidène sur le naphthol β donne le benzylidène- β -naphthol.

J'ai dissous le naphthol β dans de l'alcool absolu, j'ai ajouté la quantité théorique de sodium puis celle du chlorure de benzylidène et j'ai chauffé pendant quatre heures au bain-marie.

Le ballon était rempli d'un dépôt considérable, on a ajouté de l'eau, de la soude et on a filtré, on a obtenu ainsi une matière colorée en jaune retenant un peu d'aldéhyde benzoïque.

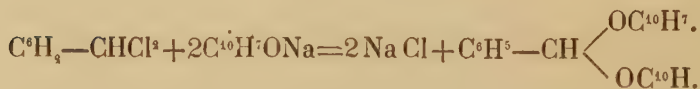
Ce corps purifié est identique :

Au benzylidène-di- β -naphthol acétal, préparé par Claisen.

En effet il fond à 202° .

Il donne avec l'acide sulfurique une magnifique coloration rouge.

Il s'est formé d'après l'équation :



Claisen (1) l'a préparé en faisant réagir l'aldéhyde

1. *Annalen* 237, 261.

benzoïque et le naphtol β en solution acétique en présence d'acide chlorhydrique. Il se dépose des croûtes cristallines qu'on traite par le sulfure de carbone jusqu'à ce que le point de fusion atteigne 203-205°.

L'acide sulfurique donne une coloration rouge intense. En chauffant ce corps avec de l'acide acétique et un peu d'Hcl, il se transforme en oxyde de benzylidène β dinaphtyle fusible à 189-190°.

La préparation des acétals par le procédé que j'indique me paraît générale ; je me propose de l'essayer sur les différents phénols.

Dans le cas particulier du binaphtol, elle conduit seule au résultat, toutes les méthodes généralement employées ne réussissent pas ainsi que je l'ai fait voir.

Bromo-binaphtol.

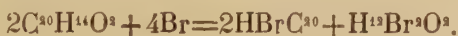


A une solution acétique contenant 14,3 de binaphtol on a ajouté lentement une solution acétique contenant 32 grammes de brôme (2 molécules de brôme pour une de binaphtol).

Lorsqu'il n'est plus dégagé d'acide bromhydrique on a précipité la solution par l'eau, lavé et séché le précipité.

Il cristallise facilement dans l'alcool.

Il s'est formé suivant l'équation.



L'analyse donne en effet :

Première analyse.

Matière	0,6906
CO ²	1,3415
H ² O	0,134

Deuxième analyse.

Matière	0,5192
CO ²	1,012
H ² O	0,0887

En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ²⁰ H ¹² Br ² O ²	
C	52,97	53,15	54,05
H	2,15	1,89	2,70

Dosage du brome.

Matière	0,77
Bromure d'argent	0,635

Trouvé en centièmes	Théorie pour C ²⁰ H ¹² Br ² O ²
Br 35,09	36,03

Ce corps fond à 135°.

Il est très soluble dans l'alcool, l'éther froid.

L'acide sulfurique froid ne le colore pas.

Bromobinaphtolates.

Tandis que le binaphthol ne forme avec les alcalis que des combinaisons peu stables, le bromobinaphthol forme des sels bien cristallisés de potassium, de sodium.

Ces sels brunissent avec une très grande rapidité à l'air.

Le bromobinaphtholate de potasse se présente en prismes incolores striés.

Le bromobinaphtholate de soude est une poudre cristallisée.

Quand on veut dessécher ces deux sels, même dans le vide, ils brunissent rapidement, il est impossible de les obtenir secs sans les décomposer partiellement.

Action du brome sur l'éther acétique.

Dans le but d'obtenir le bi-bromo-acétate j'ai ajouté à une solution acétique d'acétate de binaphthol 2 molécules de brome pour une molécule d'acétate.

Lorsqu'il ne s'est plus dégagé d'acide bromhydrique, la solution acétique a été précipitée par l'eau et lavée.

Le produit cristallise dans l'alcool.

L'analyse donne :

Matière	0,58
Co ^a	1,13
H ^o O	1,1445

En centièmes :

Trouvé		Théorie pour $C^{20}H^{10}Br^2$	
		$\begin{matrix} & O-CO-CH^3. \\ & / \\ & O-CO-CH^3. \end{matrix}$	
C	54,13		54,54
H	1,76		3,03

Dosage du brôme.

Matière	0,81
Bromure d'argent	0,667

En centièmes :

Trouvé		Théorie pour $C^{22}H^{16}O^2Br^2$.	
Brôme	35,03		30,30

L'analyse ne conduit pas à l'existence d'un bi-bromo-acétate mais à celle du bi-bromo-bi-naphtol.

En effet ce corps traité par la soude s'y dissout.

Et son point de fusion est aussi le même : 135°.

Donc la bromuration a saponifié en même temps l'éther acétique.

Dichloro-oxyde de binaphtylène.



Action du chlore sur le binaphtol.

Pour obtenir un dérivé chloré, j'ai fait passer un courant de chlore dans une solution acétique de bi-

naphtol. Par précipitation de la solution j'ai obtenu une masse fortement colorée en jaune.

Elle est très peu soluble dans l'alcool, mais entièrement dans le chloroforme.

La solution chloroformique concentrée et refroidie n'a pas donné de cristallisation. Lorsqu'on l'évapore dans le vide, il se forme une masse pâteuse qui bientôt se boursoufle en débordant le vase qui la contient. Elle se présente sous la forme d'écailles brillantes.

L'analyse organique et un dosage de chlore ne m'ont conduit à aucune formule définie.

Je me suis servi pour chlorurer le binaphtol du chlorure de sulfuryle qui est un agent de chloruration très avantageux.

J'ai fait réagir à une douce chaleur pour une molécule de binaphtol dissous dans le sulfure de carbone sec, 2 molécules de chlorure de sulfuryle. Je voulais obtenir le dérivé dichloré.

J'ai chauffé au bain-marie 28,3 gr. de binaphtol, 27 gr. de chlorure de sulfuryle en solution sulfocarbonique. Lorsqu'il ne s'est plus dégagé d'acide chlorhydrique, j'ai distillé le sulfure de carbone, il est resté une masse noirâtre foncée; dissoute dans l'alcool, je l'ai fait bouillir avec du noir animal sans parvenir à décolorer. Par filtration et refroidissement de la solution alcoolique il s'est précipité une poudre jaune.

En dissolvant dans l'alcool chaud cette matière, puis concentrant la solution et refroidissant je n'ai pas obtenu de corps cristallisé.

Je l'ai alors examinée dans cet état, elle est insoluble dans les alcalis, elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une magnifique coloration violet foncé.

Elle se sublime en belles aiguilles colorées en jaune.

Ne possédant pas d'autre moyen de cristallisation de

ce corps, j'ai sublimé cette substance entre des verres de montre; après beaucoup de temps j'ai réussi à obtenir un peu plus de 1 gr. de substance, ce qui m'a suffi pour doser le carbone et le chlore.

J'ai recommencé sur de nouvelles quantités de substance la chloruration : presque toute la masse résultant de la distillation est insoluble dans les alcalis.

Analyse :

Matière	0,23
Co ²	0,595
H ² O	0,064

En centièmes : Théorie pour C²⁰H¹⁰Cl²O.

	Trouvé	
C	70,55	71,21
H	3,09	2,96

Ce corps est un dichlorure de l'oxyde de binaphtylène.

Il s'est formé d'après la réaction :



Dosage du chlore.

Matière	0,62
Chlorure d'argent	0,518

En centièmes :

	Trouvé	Théorie pour C ²⁰ H ¹⁰ Cl ² O.
Cl	20,65	21,06

Ce corps fond à 165°.

Comme l'oxyde de binaphtylène, il donne une belle coloration violette avec l'acide sulfurique concentré.

Il est isomérique mais non identique avec l'oxyde de binaphtylène chloré $C^{10}H^8ClO$ fondant à 245° et obtenu en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'oxyde de binaphtylène.

Action du chlorure d'aluminium.

J'ai essayé sur le binaphtol l'action du chlorure d'aluminium comme déshydratant et dans l'intention d'obtenir l'oxyde de binaphtylène.

J'ai opéré en présence du sulfure de carbone, et par mélange sec des deux corps.

J'ai dissous dans du sulfure de carbone anhydre du binaphtol et j'ai ajouté par petites portions du chlorure d'aluminium sec et pulvérisé, lorsqu'il ne s'est plus dégagé d'acide chlorhydrique c'est-à-dire après plusieurs jours de chauffe au bain-marie, j'ai arrêté l'opération.

Le contenu du ballon formait une masse foncée, insoluble, adhérente à la paroi.

Cette partie insoluble a été séparée du liquide et traitée par une grande quantité de sulfure de carbone sec à l'ébullition, une partie est entrée en dissolution et s'est précipitée par refroidissement. Cette matière lavée avec du sulfure de carbone froid puis séchée entre des feuilles de papier non collé, dégage avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique et il reste un produit insoluble.

Celui-ci se dissout dans les alcalis, par addition d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité dont une partie se dissout dans un excès d'acide, l'autre partie

reste insoluble; cette partie insoluble est formée de binaphtol, en effet traité par l'acide azotique, elle donne une belle coloration verte; elle fond à 216°.

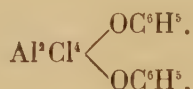
La partie soluble dans l'acide chlorhydrique est de l'alumine qu'on a caractérisée, par sa précipitation en neutralisant la liqueur acide, par sa dissolution en liqueur alcaline et par la calcination.

Il s'est donc formé une combinaison de chlorure d'aluminium et de binaphtol avec élimination d'Hcl.

Je n'ai pu analyser le produit à cause de l'impossibilité de sécher complètement cette combinaison sans l'altérer.

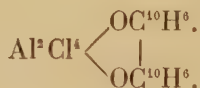
G. Perrier (1) a étudié les combinaisons formées entre le chlorure d'aluminium et les phénols.

Avec le phénol ordinaire on a une combinaison de formule :



Il a aussi obtenu des combinaisons avec les 2 naphthols, mais ne les a pas analysées.

Il est probable que, par analogie, la formule du corps qui se forme par le chlorure d'aluminium sur le binaphtol est :



Dans cette réaction je n'ai pas obtenu l'oxyde de binaphtylène. En distillant le sulfure de carbone quand

1. *Comptes-Rendus*, t. 122, p. 195, 1896.

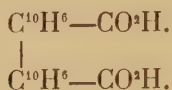
la réaction a été terminée, additionnant d'eau et de soude le contenu du ballon, on n'a pas obtenu de produit insoluble dans l'alcali.

J'ai alors essayé l'action des deux corps intimement mélangés, d'abord à 100° ; le mélange se colore en rouge lie de vin, après 6 heures de réaction on a traité par l'eau et la soude ; tout est entré en dissolution. Donc à 100° il n'y a pas formation d'oxyde de binaphtylène.

J'ai ensuite chauffé dans une cornue le mélange jusqu'à 200° au bain d'huile. Le produit a noirci et une vapeur rouge s'est dégagée. J'ai obtenu un résidu charbonneux d'où je n'ai pu retirer le corps cherché.

TROISIÈME PARTIE

Essai de préparation de l'acide :

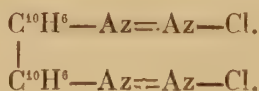


Aucun acide bi-carboxylique du binaphtyle n'est connu. J'ai essayé d'obtenir celui résultant du remplacement des deux OH par 2 groupes CO^2H .

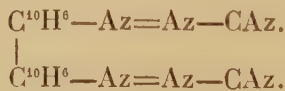
Pour y arriver, premièrement j'ai cherché : à remplacer les deux OH par les deux groupes Az H^3 .



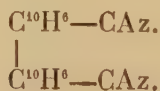
en diazotant cette diamine à obtenir :



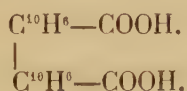
par réaction du cyanure de potassium :



Et en chauffant avec du sulfate de cuivre passer au dinitrile :



et de là très facilement à l'acide :

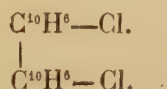


D'où, un premier chapitre : action de l'ammoniaque et des amines sur le binaphtol.

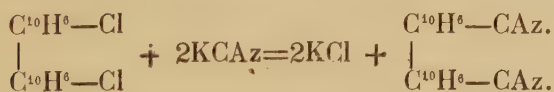
2° Par la méthode de Heim.

Chauffer le phosphate de binaphtol avec le cyanure de potassium pour obtenir par double décomposition le nitrile.

3° Par le perchlorure de phosphore obtenir :



et ensuite avec le cyanure de potassium le dinitrile :

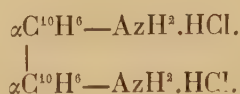


Action de l'ammoniaque et des amines.

On connaît trois dinaphtyl-diamines dérivées de l' α - α binaphtyle.



Julius (1) a obtenu le chlorhydrate d'un diamidobinaphtyle.



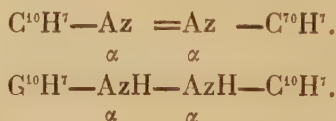
En réduisant par le zinc en présence d'acide chlorhydrique le dinitrobinaphtyle en solution acétique.

Le dinitrobinaphtyle, fondant à 280, avait été obtenu par nitration de l' α -binaphtyle en solution acétique.

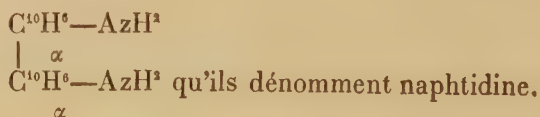
Nietzki et Goll (2) ont obtenu les deux autres diamidobinaphtyle.

Ces savants ont d'abord donné un procédé de préparation de l'azo et de l'hydrazonaphtalène.

L'azote dans les 2 est en α - α .



En traitant l'azonaphtalène par le chlorure stanneux ils ont obtenu la diamine :

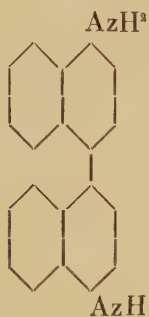


Ce corps est en lamelles argentées fusibles à 198° et semblable à la benzidine :

1. Julius. *Berichte*, t. 19, p. 2549.

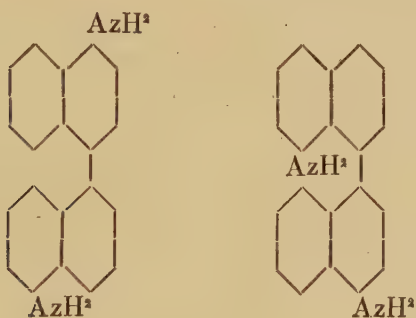
2. *Berichte*, 18, 3252.

Ils lui attribuent la formule :

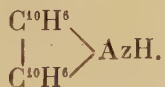


La troisième diamine : la dinaphtylène a été obtenue en chauffant l'hydro-azonaphtalène avec de l'acide chlorhydrique étendu.

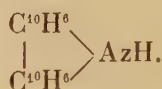
Elle répond d'après eux à une des deux formules :



En chauffant le chlorhydrate de dinaphtylène il y a perte d'ammoniaque et on obtient le dinaphtylcarbazol fusible à 216.

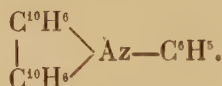


Walder en chauffant le dinaphtol avec du chlorure de zinc ammoniacal 60 heures à 320-360 a obtenu la dinaphtylène-imine.



Ce corps est en aiguilles brillantes, grisâtres, fusibles à 159°.

En chauffant le binaphtol avec du chlorozincate d'aniline 10-20 heures il a obtenu : la dinaphtylène phénylamine.



Ce corps fond à 144°.

Dans l'intention d'obtenir la binaphtyl-diamine correspondant au binaphtol dans lequel l'azote serait à la place de l'OH, j'ai chauffé le binaphtol avec le chlorure de calcium ammoniacal.

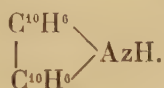
Je n'ai pas employé le chlorure de zinc comme déshydratant car dès la température de 270° il transforme, comme l'a fait voir Walder, le binaphtol en oxyde de binaphtylène.

J'ai chauffé le binaphtol avec 5 fois son poids de chlorure de calcium ammoniacal. D'abord à 250°, 6 heures. Dans ces conditions le binaphtol était presque inaltéré.

Puis à 300° la masse a été traitée par l'eau acidulée faiblement d'HCL, puis par la soude ; il est resté une

masse foncée d'aspect noirâtre qui, dissoute dans l'acide acétique chaud, précipitée par l'eau, séchée et cristallisée dans le benzène fond à 156°.

Ce corps n'est autre que la dinaphtylène-imine.



ainsi que le fait voir un dosage de carbone.

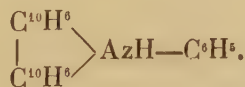
Matière	0,291
Co ^s	0,951
H ² O	0,15

En centièmes :		Théorie pour
Trouvé		C ²⁰ H ¹³ Az.
C	89,11	89,88
H	5,34	4,86

Hantsch (1) a fait voir qu'en chauffant le β naphthol avec une amine, la triméthylamine, par exemple, on le transformait en naphtylamine.

Grœbe (2) a obtenu la phenyl β -naphtylamine en chauffant le β naphthol avec du chlorhydrate d'aniline.

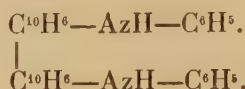
J'ai traité à 250° en tube clos le binaphtol par du chlorhydrate d'aniline, j'ai obtenu une petite quantité de binaphtyl-phenylimine.



1. *Berichte*, 1889, p. 2053.

2. *Ibid.*, 1880, 1848.

et non du binaphtyl diphényldiamine :



Caro et Holdmann (1) ont fait voir qu'en chauffant le gaz ammoniac sec et du naphtol β même sans déshydratant on obtient la naphtylamine.

J'ai appliqué ce procédé de la façon suivante:

Dans un tube à combustion, j'ai introduit d'abord du binaphtol puis j'ai chauffé avec une grille et j'ai fait passer un courant de gaz ammoniac sec.

Le binaphtol a fondu, a formé une masse épaisse que le gaz ne pouvait traverser, une autre partie s'est sublimée dans la partie froide du tube en très belles aiguilles, mais il n'y a pas eu formation appréciable d'amine.

Pour mieux régler la température je me suis servi d'un bain de sable très allongé formé par une feuille de tôle qui a été pliée trois fois de façon que sa section transversale forme les trois côtés d'un carré.



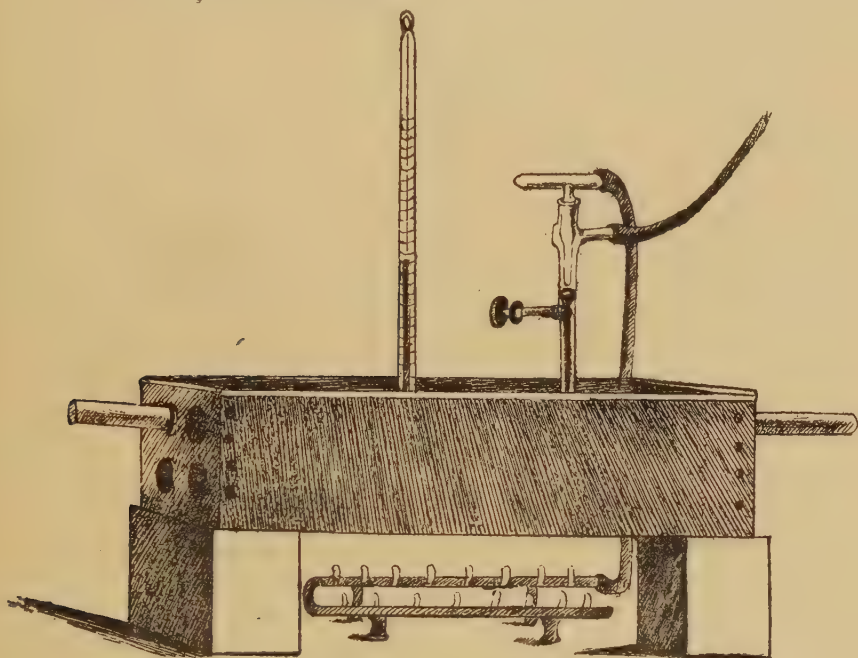
Les deux extrémités ont été fermées par deux plaques également de tôle mais traversées par des étuis métalliques ouverts aux deux bouts et servant à contenir les tubes de verre à chauffer.

Un thermomètre placé dans le sable ainsi qu'un régulateur permet d'obtenir une température constante.

Pour éviter que le binaphtol en fondant s'agglomère

1. *Ibid.*, 1880, 1848.

et que l'action de l'ammoniaque n'agisse que sur une faible surface, je l'ai mélangé avec de la ponce très fine ; au moment de la fusion, le binaphtol s'étend sur toute la surface du corps inerte et offre à l'ammoniaque une surface très grande.



A 275° j'ai obtenu un peu d'oxyde de binaphtylène, du binaphtol sublimé inaltéré et de la binaphtylène-imine.

En répétant l'expérience à des températures plus basses et faisant durer l'opération longtemps je n'ai pu isoler de binaphtyl-diamine.

On voit par ces expériences que le binaphtol au-delà de 250° possède une très grande facilité à perdre 1 molécule d'eau et à donner soit l'oxyde de binaphtylène, soit des corps correspondants comme la binaphtylène-imine.

*Action du Cyanure de potassium sur le
Phosphate de Binaphtol.*

Heim (1) a préparé les naphtonitriles α et β .

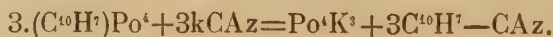


α



β

En préparant d'abord les phosphates de naphtol α et β par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur ces corps. Puis ces phosphates chauffés avec du cyanure de potassium ou du ferrocyanure ont donné par double décomposition du phosphate de potasse et le naphtonitrile correspondant.



J'ai essayé cette réaction.

J'ai préparé le phosphate de binaphtol par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le binaphtol.

On a pris les quantités théoriques des 2 corps et on a chauffé au bain d'huile. On a traité par l'eau et la soude ; le produit insoluble dans les alcalis a été lavé, séché et cristallisé dans l'alcool.

Le phosphate bien sec et le cyanure également sec et bien pulvérisés ont été intimement mêlés, introduits dans une cornue et chauffés au bain-de-sable.

Le col de la cornue s'est coloré en jaune serin.

On a chauffé jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien.

1. *Berichte* 16, 1883, 1771,

Le produit cristallisé a été lavé à la soude, à l'eau, il est peu soluble dans l'alcool, soluble dans la benzine :
Il fond à 150°.

Ce corps que je croyais être le dinaphtyldinitrile a donné à l'analyse.

Matière	0,2932
Co ^a	0,9611
H ^a O	0,118

En centièmes :

Trouvé	
C	89,36
H	4,47

Enfin un dosage d'azote donne un résultat négatif.

Le corps obtenu par distillation du phosphate et du ferrocyanure ne contient que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

C'est l'oxyde de binaphtylène qui exige en centièmes :

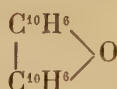
C	89,55
H	4,47

Traité par l'acide sulfurique il donne une magnifique coloration violette qui ensuite passe au bleu indigo ; par addition d'eau elle ne disparaît pas, ce sont les caractères de l'oxyde de binaphtylène obtenu par l'action de l'oxyde de plomb sur le naphthol β (1), ou en distillant le binaphtol avec de l'anhydride phosphorique (2).

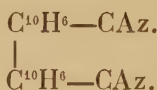
1. *Annalen*, Knecht 209-138.

2. *Berichte*, 1875-166. Dianine.

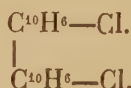
On voit donc encore ici que la facile déshydratation du binaphtol conduit à l'oxyde de binaphtylène.



et non au dinitrile :



3. Action du perchlorure de phosphore. Par cette action j'espérai obtenir le dichlorure.



On a trituré ensemble dans un mortier sec molécules égales de binaphtol sec et de perchlorure de phosphore sec. On a introduit dans un ballon sec. Lorsqu'il ne s'est plus dégagé d'acide chlorhydrique on a chauffé au bain marie jusqu'à cessation de vapeur.

Le produit de la réaction est des plus compliqués.

Il y a formation d'une grande quantité de phosphates de chloro-phosphates et peut-être du dichlorure de binaphtyle que je n'ai pu isoler ni par la distillation dans le vide, ni à l'aide des dissolvants les plus variés.

Essai de préparation d'acide binaphtol-carboxylique.

J'ai essayé l'action du chloroforme et des alcalis sur le binaphtol pour obtenir une aldéhyde qui, oxydée, m'aurait donné un acide à fonction phénol.

De plus la formation ou la non formation de cette aldéhyde m'était utile à connaître pour m'éclairer sur la formule de constitution du binaphtol, comme on le verra dans la dernière partie de ce travail.

J'ai dissous le binaphtol dans un petit volume d'une solution très concentrée de soude, puis je l'ai versé dans un ballon dont le bouchon était traversé par un réfrigérant et par un tube de verre, plongeant dans le liquide, faisant office de régulateur, en diminuant la pression dans le ballon par l'ascension du liquide dans ce tube.

On a chauffé au bain-marie, et quand la température a atteint 60° on a versé du chloroforme par l'ouverture du réfrigérant. Immédiatement une réaction très violente se déclare par suite de l'action de l'alcali sur le chloroforme.

Avec le tube plongeant dans le liquide la réaction est plus régulière, sans le tube il arrive souvent la rupture de ballons un peu minces.

Au bout de quelques minutes la liqueur se colore en rouge. On fait marcher la réaction pendant trois heures en ajoutant du chloroforme à mesure de sa disparition.

Le produit a été versé dans de l'eau froide acidulée, il s'est précipité une matière blanche, on a fait passer un courant de vapeur d'eau pour entraîner l'aldéhyde, si elle s'était formée et si elle était entraînable.

On a obtenu un liquide légèrement louche, ce qui était dû à un peu de Binaphtol entraîné.

Par les dissolvants on n'a pu retirer d'autre corps que du Binaphtol fondant à 217° et un peu de résine.

Donc la réaction de Reimer et Tiemann, conduit à un résultat négatif avec le binaphtol.

La résine provenait de l'ébullition du binaphtol avec la solution alcaline.

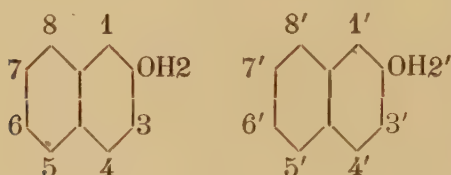
QUATRIÈME PARTIE

Sur la constitution du β Binaphtol.

Le nombre des binaphtols possibles que fait prévoir la théorie est considérable.

Calculons le nombre de binaphtols qu'on peut obtenir en éliminant 2 atomes d'H entre deux molécules de naphтол β .

Prenons 2 molécules de naphтол β .



Appelons 1. 2. 3. . . 8 les carbones de l'un.

— 1' 2' 3' . . 8' les carbones de l'autre.

Ecrivons toutes les soudures possibles, les carbones 2 et 2' n'en donneront pas.

Toutes les soudures possibles sont :

1.1'	1.3'	1.4'	1.5'	1.6'	1.7'	1.8'
3.1'	3.3'	3.4'	3.5'	3.6'	3.7'	3.8'
4.1'	4.3'	4.4'	4.5'	4.6'	4.7'	4.8'
5.1'	5.3'	5.4'	5.5'	5.6'	5.7'	5.8'
6.1'	6.3'	6.4'	6.5'	6.6'	6.7'	6.8'
7.1'	7.3'	7.4'	7.5'	7.6'	7.7'	7.8'
8.1'	8.3'	8.4'	8.5'	8.6'	8.7'	8.8'

Il est évident que le binaphtol soudé en 1,3' est identique au binaphtol soudé en 3,1'

De même :

1.4'	et 4.1'
1.5'	5.1'
1.6'	6.1'
1.7'	7.1'
1.8'	8.1'
3.4'	4.3'
3.5'	5.3'
3.6'	6.3'
3.7'	7.3'
3.8'	8.3'
4.5'	5.4'
4.6'	6.4'
4.7'	7.4'
4.8'	8.4'

et ainsi de suite.

Et il reste comme soudures :

1.1'	1.3'	1.4'	1.5'	1.6'	1.7'	1.8'
	3.3'	3.4'	3.5'	3.6'	3.7'	3.8'
		4.4'	4.5'	4.6'	4.7'	4.8'
			5.5'	5.6'	5.7'	5.8'
				6.6'	6.7'	6.8'
					7.7'	7.8'
						8.8'

C'est-à-dire 28 binaphtols possibles en partant du naphthol β et en faisant la soudure à n'importe quel atome de carbone sauf 2.2'

Mais Walder a fait voir qu'en chauffant le binaphtol

avec de la poudre de zinc on obtenait l' α - α binaphtyle.



Donc la soudure ne peut avoir lieu qu'en α - α , c'est-à-dire pour les seuls carbones.

1.	4.	5.	8
1'	4'	5'	8'

Et les seules soudures possibles ont lieu entre les carbones :

1.1'	1.4'	1.5'	1.8'
	4.4'	4.5'	4.8'
		5.5'	5.8'
			8.8'

Ce qui fait 10 formules possibles.

Walder a oxydé le binaphtol par le permanganate de potasse en solution alcaline et il a obtenu un acide

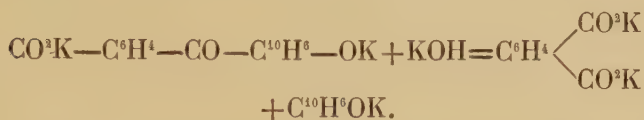


L'acide orthobetaoxynaphtoyl-benzoïque.

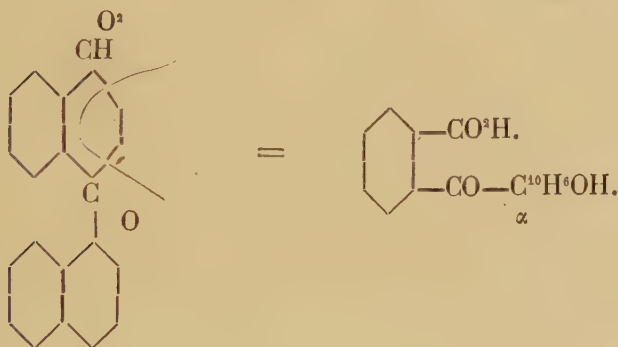


Les groupes CO^3H et CO sont en ortho.

Car en traitant l'acide par la potasse fondante, Walder a obtenu l'acide orthophtalique et du naphthol.



L'oxydation du binaphtol peut être représentée par le schéma :

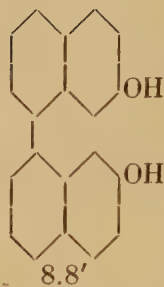


On voit donc que l'oxydation a porté dans la partie du noyau d'un naphthyle qui est uni à l'autre naphthyle puisque l'O H a disparu.

Parmi les 10 formules de constitution indiquées plus haut, nous choisirons celles où l'O H d'un naphthyle au moins se trouve dans la partie du noyau qui est uni à l'autre naphthyle.

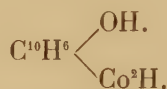
Nous éliminons ainsi les formules

5.5'
5.8'
8.8'



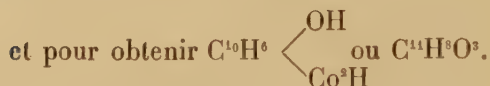
Reste encore à 7 le nombre de formules possibles.

J'ai cherché si l'oxydation du binaphtol poussée plus loin ne donnerait pas un acide oxynaphtoïque.

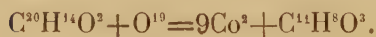


Par identification de cet acide j'aurai su à quel point se trouve la soudure par rapport à O H.

On sait qu'en opérant en solution alcaline l'équation d'oxydation par le permanganate de potassium est la suivante :



en partant de $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^3$ on a l'équation :



Sur cette équation j'ai calculé la quantité théorique nécessaire de permanganate.

Il faut 1995 gr. de MnO^4K . pour une molécule de $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}^2$ ou 286 gr.

J'ai dissous dans un excès de potasse 2, 86 de Binaphtol pur et j'ai ajouté goutte à goutte en agitant fortement une solution de 19 gr. 15 de permanganate. Quand tout a été ajouté j'ai chauffé une demi-heure à l'ébullition pour achever l'oxydation.

La liqueur alcaline filtrée a donné avec un acide une masse blanche, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante.

Par refroidissement de la solution aqueuse, j'ai eu une masse floconneuse qui dissoute dans un peu d'alcool, donne par refroidissement de petits flocons qui, examinés au microscope, sont formés d'une multitude de fines aiguilles très longues groupées en étoiles.

La matière fond à 247 en noircissant.

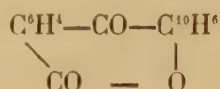
J'ai cherché dans la littérature chimique la description des acides oxynaphtoïques connus, l'un d'eux m'a paru absolument répondre au corps que j'avais entre les mains.

En effet (1) Stumpf décrit un acide oxynaphtoïque soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, cristallisant en fines aiguilles groupées et fondant de 245 à 247°. En le chauffant avec de la chaux dans un tube à distiller on obtient du naphthol β .

Le corps que j'ai obtenu par oxydation offrait absolument le même signalement, mais avec la chaux il ne donnait pas de naphthol isolable, pourtant on obtenait une odeur rappelant celle du naphthol. L'analyse m'a empêché de les confondre.

Avec la chaux j'ai obtenu de fines aiguilles incolores insolubles dans les alcalis.

Sans doute un anhydride interne de l'acide orthobeta oxynaphtholy-benzoïque.



J'ai fait recristalliser le corps provenant de l'oxydation, le point de fusion après une première cristallisation était à 250 puis par une nouvelle cristallisation à 253°.

L'analyse m'a donné :

Matière	0,252
CO ^a	0,685
H ^a O	0,102

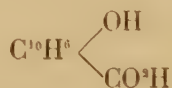
En centièmes :

CO^aH

Théorie pour $\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{C}^{10}\text{H}^4-\text{OH}$

C=74,13	73,97
H= 4,49	4,10

Ce corps que j'ai failli confondre avec



n'est autre que l'acide orthobeta-oxynaphthoybenzoïque de Walder

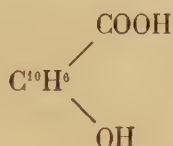


Par oxydation du Binaphthol, l'acide de Walder s'est

d'abord formé, ensuite une partie de l'acide s'est brûlé complètement par l'excès d'oxygène disponible et il est resté une petite quantité de cet acide inaltéré.

Ceci est bien conforme à la vérité :

J'ai préparé l'acide de Walder, à sa dissolution alcaline j'ai ajouté la quantité théorique pour obtenir.

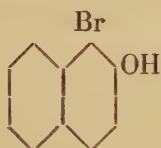


Je n'ai pu isoler autre chose que l'acide :

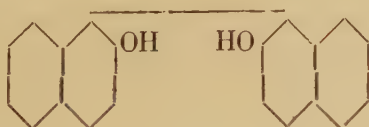


Ayant échoué de ce côté, je me suis adressé à la méthode synthétique de Fittig.

J'ai pensé qu'en préparant le bromo-naphtol 1, 2 ; le



dissolvant dans l'éther et traitant par la quantité nécessaire de sodium j'obtiendrai le binaphtol :



Formule qui me paraît être celle du Binaphtol, ainsi que je le ferai voir tout à l'heure.

Le bromo-naphtol 1.2 s'obtient facilement ; il suffit d'ajouter le brôme nécessaire à la solution de naphtol B dissous dans le sulfure de carbone ou l'acide acétique cristallisable. Le Brôme se place dans la position α voisine de l'OH.

J'ai d'abord fait la réaction avec le Bromo-naphtol, mais le Bromo-naphtolate qui s'est d'abord formé est insoluble d'ans l'éther d'où il cristallise en belles petites aiguilles et il échappe ainsi à la réaction.

Pour éviter cela, j'ai préparé l'éther méthylique du Bromo-naphtol par l'action de l'iodure de méthyle sur le Bromo-naphtol sodé.

Cet éther bromé bien sec soumis à la réaction de Fittig ne m'a donné que très peu de bromure.

En remplaçant l'éther par du xylol pour pouvoir élever la température jusqu'à 80, je n'ai réussi à obtenir qu'une masse résineuse d'où je n'ai pu extraire aucun corps cristallisé.

J'ai essayé à une température inférieure, l'enlèvement de Brômène ne se fait pas.

Il résulte de ces expériences que la réaction de Fittig si sûre dans beaucoup de cas ne réussit pas ou du moins est très difficile pour le cas de la série naphthalénique surtout lorsque sur le noyau naphthalénique se trouve greffé un méthoxyle.

Voyant que cette méthode ne réussissait pas j'ai cherché à enlever le Brôme du Bromonaphtol 1.2 par la chaux sodée.

On a fait un mélange intime de Bromonaphtol et de chaux sodée, on l'a introduit dans une cornue et chauffé au Bain de sable.

Au bout de peu de temps une vapeur colorée jaunâtre se condense sur les parois en fines aiguilles colorées en jaune.

J'ai cru aussitôt avoir obtenu l'oxyde de Binaphtylène

qui se présente sous le même aspect, ce corps est en effet insoluble dans les alcalis et comme l'oxyde de Binaphtylène traité par l'acide sulfurique il donne une magnifique coloration violet passant au bleu intense.

Mais il fond à 188° tandis que l'oxyde de Binaphtylène fond à 155° .

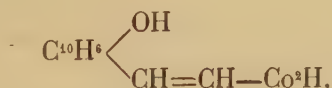
J'ai eu trop peu de matière pour en faire une analyse, d'ailleurs ce n'était pas le résultat cherché.

De l'action négative du chloroforme et de la potasse sur le β binaphtol, et de la production d'une aldéhyde par l'action des mêmes réactifs sur le naphthol β on peut tirer une conclusion pour la formule du β binaphtol.

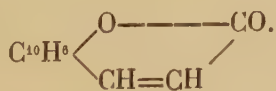
G. Rousseau (1), le premier a indiqué la formation d'une aldéhyde phénol par l'action du chloroforme et de la soudé sur le naphthol β .

Kauffmann (2) à qui on attribue à tort la découverte de cette aldéhyde, l'a préparée après Rousseau.

Il a étudié les dérivés de cette aldéhyde; par la méthode de Perkin et Duppa il l'a transformé en acide naphthol-coumarique.



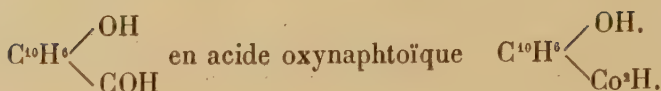
et en naphthol coumarine.



1. *Comptes-Rendus*, 16 janvier 1882. Tome 95 p. 39.

2. *Berichte* T. 15, 1882 p. 804, 20 mars 1882.

Il a enfin transformé l'aldéhyde :



Cet acide oxynaphtoïque fond à 150°.

Il est identique à l'acide oxynaphtoïque

(1) de Schmitt.

(2) de Nietzki et Guitermann,

(3) de Schæffer.

(4) de Schmitt et Burkard.

Acide qui fond à 156-157.

Il faut prendre le point de fusion rapidement à cause de la décomposition de cet acide en CO^2 et $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{OH}$.

Si on le chauffe lentement on obtient 122° comme point de fusion, non de l'acide mais du naphtol provenant de sa décomposition.

C'est ce qui explique le point de fusion trop bas de Kauffmann.

Cet acide de point de fusion 156-157 est considéré comme ayant la constitution :



Donc l'aldéhyde, de
Rousseau et Kauff-
mann a pour formule :



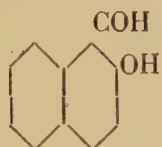
Puisque lorsqu'on traite le naphtol β par le chloroforme et la potasse on obtient l'aldéhyde

1. Deutsches Reichs-Patent 31240. Septembre 1884.

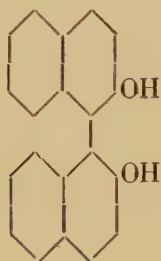
2. Berichte 20 1887 1274.

3. Berichte 2 1869 90.

4. Berichte 20 1887 2699.



Et lorsqu'on traite le binaphtol par les mêmes réactifs on ne l'obtient pas, c'est que la position α voisine de l'O H est prise dans le binaphtol et que la formule de celui-ci doit être :



CONCLUSIONS

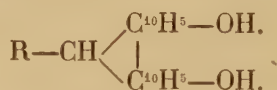
1° J'ai indiqué une nouvelle méthode de préparation du binaphtol.

On obtient en oxydant le naphthol par les sels de cuivre, un produit très pur et un rendement de 92 0/0 du rendement théorique.

L'oxydation est très facile à régler à cause de la disparition de couleur de l'oxydant.

Cette méthode est meilleure que celles connues jusqu'ici.

2° J'ai démontré que la réaction de Baeyer appliquée au binaphtol ne conduit pas aux produits de condensation ordinaires, de formule :



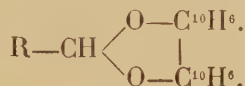
En effet la soudure du carbone aldéhydique se fait avec le carbone de la molécule phénolique qui se trouve en para par rapport à l'OH du phénol.

La formule du binaphtol étant la suivante :



On voit que le carbone en position para par rapport aux OH dans les deux naphtyles ne possède pas d'hydrogène disponible.

En effet les seuls produits de condensation que j'ai pu obtenir sont des acétals de formule.



Les aldéhydes en présence de déshydratants m'ont donné un résultat négatif.

Pour préparer ces acétals, je me suis servi d'une méthode nouvelle pour les phénols; j'ai fait réagir les chlorures aldéhydiques sur le binaphtolate sodique.

J'ai réussi par cette méthode seulement à préparer :

Le méthylène-binaphtol.

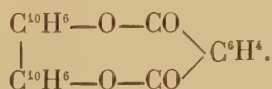
L'éthylidène binaphtol.

Le benzylidène binaphtol.

Ce procédé n'avait été employé que pour la préparation de l'acétal ordinaire.

3. La phlaléine du binaphtol ne se forme pas.

C'est seulement le phlalate qui prend naissance :

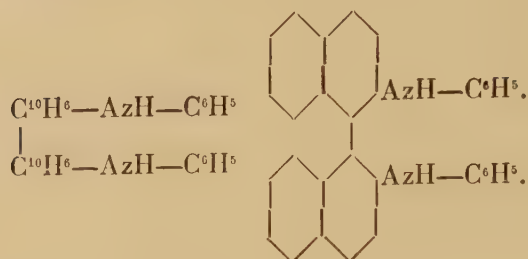


L'explication que j'en donne est la même que dans le cas précédent.

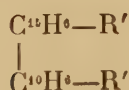
4. J'ai démontré qu'il est impossible d'obtenir la dinaphtyldiamine :



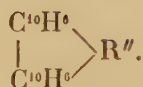
et la phényl-dinaphtyl-diamine :



Le radical

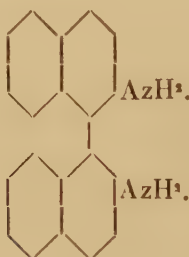


se transforme en :

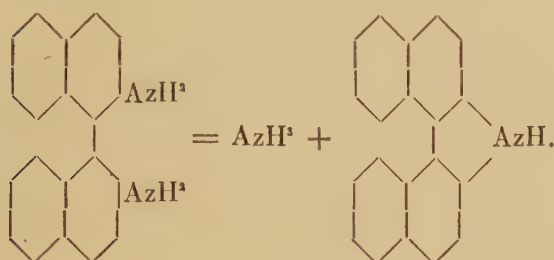


Toutes les dinaphtyldiamines qu'on a réussi à préparer, en réduisant les dinitrodinaphtyles, ont toutes leurs groupes amidogènes dans des positions non voisines dans les deux groupes naphtyles.

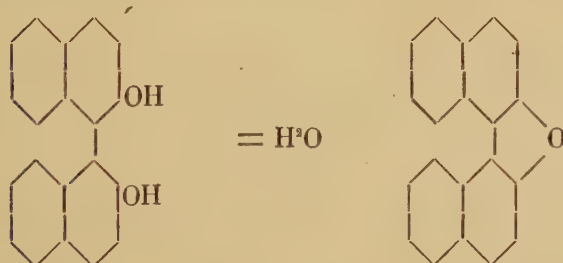
La diamine que je voulais obtenir en partant du binaphtol aurait eu pour formule :



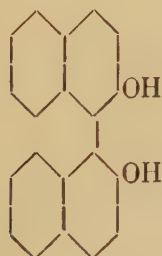
Elle se transforme par perte d' AzH^3 en imine à cause du voisinage des deux groupes amidogènes.



Ceci concorde d'une façon frappante avec la facile élimination d'une molécule d' H^3O , pour le Binaphtol :



Cela concorde également avec la formule de constitution :



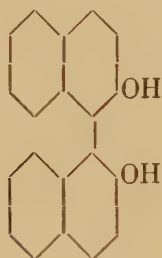
5° Je décris un certain nombre de dérivés :

L'acétate, le propionate, le butyrate.

Le phtalate, l'oxyde de glycol-binaphtol, quelques acétals, le dérivé bromé, les bromo-binaphtolates de potassium, de sodium.

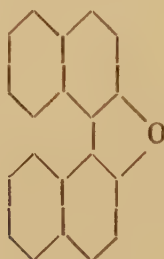
— Le dérivé chloré obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle. En même temps qu'il y a chloruration, il y a élimination d'une molécule d'eau et formation de l'oxyde de dichloro-binaphtylène.

6° Entre les 7 formules de constitution jusqu'à ce jour possibles pour le Binaphtol, je propose la suivante :



qui résulte de l'action négative de la réaction de Reimer appliqué à ce corps :

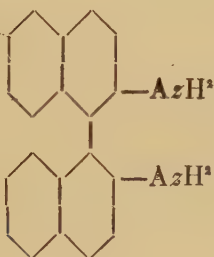
Elle explique la facile élimination de 1 molécule d'eau pour donner l'oxyde de binaphtylène.



Elle explique également pourquoi on ne peut obtenir que l'imine.



Résultant d'une très grande instabilité de la diamine



qu'on ne peut isoler.

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie.

Vu et approuvé
Paris, le 22 février 1899.
Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. DARBOUX

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.

GRÉARD

Imprimerie des Écoles JOUVE et BOYER, 15 rue Racine, Paris.

